






## Method for the catalytic production of ammonia from synthesis gas

**Patent number:** DE10116150  
**Publication date:** 2002-10-10  
**Inventor:** UNGAR GERT (DE); UNGAR DIETER (DE); UNGAR SYBILLE (DE)  
**Applicant:** MG TECHNOLOGIES AG (DE)  
**Classification:**  
- international: C01C1/04; B01J8/02  
- european: B01J8/04D2D; B01J8/04D4B; B01J8/04H; C01C1/04B; C01C1/04B4  
**Application number:** DE20011016150 20010331  
**Priority number(s):** DE20011016150 20010331

**Also published as:**

 WO02079088 (A3)  
 WO02079088 (A2)  
 EP1385785 (A3)  
 EP1385785 (A2)  
 US2004146446 (A1)

**Report a data error here**

**Abstract of DE10116150**

Ammonia is produced from a synthesis gas comprising nitrogen and hydrogen on a particulate catalyst in at least one reactor at pressures in the range of from 50 to 300 bar and temperatures in the range of 100 to 600 DEG C. A product mixture containing NH<sub>3</sub> vapour is withdrawn from the reactor and cooled, thus condensing and separating out the ammonia. A circulation gas is thus produced, which is mixed with fresh synthesis gas and then returned to the reactor as synthesis gas. Unreacted synthesis gas is fed through a first catalytic bed with no cooling tubes and then, as part-reacted synthesis gas, with a NH<sub>3</sub> content of 5 to 20 vol. %, through a heat exchanger as the heating fluid. Part-reacted synthesis gas is fed through at least one further catalyst bed, with cooling tubes running therethrough. Unreacted synthesis gas is fed through the cooling tubes of the further catalytic bed as cooling gas and cooling gas, heated to 300 to 500 DEG C, is fed to the first catalytic bed. The cooling tubes and the further catalytic bed flow co-currently.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 16 150 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 01 C 1/04**  
B 01 J 8/02

②1 Aktenzeichen: 101 16 150.6  
②2 Anmeldetag: 31. 3. 2001  
④3 Offenlegungstag: 10. 10. 2002

⑦1 Anmelder:  
mg technologies ag, 60325 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:  
Ungar, Gert, 60598 Frankfurt, DE; Ungar, Dieter,  
60598 Frankfurt, DE; Ungar, Sybille, 83052  
Bruckmühl, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤4 Verfahren zum katalytischen Erzeugen von Ammoniak aus Synthesegas

⑤7 Ammoniak wird aus einem Stickstoff und Wasserstoff enthaltenden Synthesegas an einem körnigen Katalysator in mindestens einem Reaktor bei Drücken im Bereich von 50 bis 300 bar und Temperaturen im Bereich von 100 bis 600°C hergestellt. Aus dem Reaktor wird ein NH<sub>3</sub>-Dampf enthaltendes Produktgemisch abgezogen, gekühlt und dabei Ammoniak auskondensiert und abgetrennt. Dabei entsteht ein Kreislaufgas, welchem man frisches Synthesegas zumischt und wobei man das Kreislaufgas als Synthesegas in den Reaktor zurückleitet. Unreagiertes Synthesegas leitet man durch ein erstes, von Kühlröhren freies Katalysatorbett und anschließend als teilreagiertes Synthesegas mit einem NH<sub>3</sub>-Gehalt von 5 bis 20 Vol.-% als Heizfluid durch einen Wärmetauscher. Teilreagiertes Synthesegas wird durch mindestens ein weiteres Katalysatorbett geleitet, welches von Kühlröhren durchzogen ist. Unreagiertes Synthesegas wird als Kühlgas durch die Kühlröhren des weiteren Katalysatorbettes geleitet und auf 300 bis 500°C erhitztes Kühlgas wird in das erste Katalysatorbett geleitet. Die Kühlröhren und das weitere Katalysatorbett werden im Gleichstrom durchströmt.

DE 101 16 150 A 1

DE 101 16 150 A 1

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Ammoniak aus einem Stickstoff und Wasserstoff enthaltenden Synthesegas an einem körnigen Katalysator in mindestens einem Reaktor bei Drücken im Bereich von 50 bis 300 bar und Temperaturen im Bereich von 100 bis 600°C, wobei man aus dem Reaktor ein NH<sub>3</sub>-Dampf enthaltendes Produktgemisch abzieht, kühlt und dabei Ammoniak auskondensiert und abtrennt, wobei ein Kreislaufgas entsteht, welchem man frisches Synthesegas zumischt und wobei man das Kreislaufgas als Synthesegas in den Reaktor zurückleitet.

**[0002]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, beim Durchströmen des Synthesegases durch mehrere Katalysatorbetten die Temperaturen so regeln zu können, dass das Produktgemisch eine möglichst hohe NH<sub>3</sub>-Konzentration aufweist. Erfindungsgemäß gelingt dies dadurch, dass man unreagiertes Synthesegas, welches als Kühlgas gedient hat, durch ein erstes, von Kühlröhren freies Katalysatorbett und anschließend als teilreagiertes Synthesegas mit einem NH<sub>3</sub>-Gehalt von 5 bis 20 Vol.-% als Heizfluid durch einen Wärmeaustauscher leitet, dass man teilreagiertes Synthesegas durch mindestens ein weiteres Katalysatorbett leitet, welches von Kühlröhren durchzogen ist, dass man unreagiertes Synthesegas als Kühlgas durch die Kühlröhren des weiteren Katalysatorbettes leitet und auf 300 bis 500°C erhitztes Kühlgas in das erste Katalysatorbett leitet, und dass die Kühlröhren und das weitere Katalysatorbett im Gleichstrom durchströmt werden.

**[0003]** Bei diesem Verfahren ist es wichtig, dass das unreagierte Synthesegas zunächst durch ein erstes, von Kühlröhren freies Katalysatorbett strömt, wobei die NH<sub>3</sub>-Bildung intensiv einsetzt und zu einer Temperaturerhöhung um üblicherweise 80 bis 200°C führt. Im Wärmeaustauscher wird das teilreagierte Synthesegas wieder gekühlt, wobei sich die Temperatur-Erniedrigung regulieren lässt. Üblicherweise sinkt die Temperatur in diesem Wärmeaustauscher um 50 bis 150°C. In weiteren Katalysatorbetten, welches Kühlröhren aufweist, setzt sich dann die Reaktion in kontrollierter Weise bis zum gewünschten Produktgemisch fort. Die Anzahl der weiteren Katalysatorbetten, welche mit Kühlröhren ausgestattet sind, liegt zumeist im Bereich von 1–4 Betten. In jedem dieser gekühlten Betten kann die Anzahl der Kühlröhren und damit die Intensität der Kühlung in gewünschter Weise gewählt werden. Dem Wärmeaustauscher kann man flüssiges, gasförmiges oder dampfförmiges Kühlmittel zuführen, z. B. verdampfendes Wasser oder auch unreagiertes Synthesegas. Das teilreagierte Synthesegas wird im Wärmeaustauscher üblicherweise um 30 bis 180°C abgekühlt. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, in den gekühlten Katalysatorbetten ein Temperaturprofil zu erreichen, das der optimalen Temperaturkurve am nächsten kommt. Dadurch erreicht man im Produktgasgemisch sehr hohe NH<sub>3</sub>-Konzentrationen.

**[0004]** Eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass man das vom Wärmeaustauscher kommende Heizfluid aus dem Reaktor heraus und in einen separaten Röhrenreaktor leitet, in welchem der Katalysator in Röhren angeordnet ist, welche von einem im Kreislauf geführten Kühlfluid indirekt gekühlt werden. Aus dem Röhrenreaktor zieht man teilreagiertes Synthesegas mit einem NH<sub>3</sub>-Gehalt von 15 bis 30 Vol.-% und Temperaturen von 250 bis 500°C ab und leitet es anschließend durch ein oder mehrere Katalysatorbetten mit Kühlröhren. Üblicherweise wird der Druck an der Außenseite der Katalysator enthaltenden Röhren des Röhrenreaktors um 30 bis 290 bar niedriger sein als im Innern der Röhren. Es ist zweckmäßig, wenn man teilreagiertes Synthesegas mit einem NH<sub>3</sub>-Gehalt von 5 bis 15 Vol.-% in den separaten Röhrenreaktor leitet, damit noch ein wesentlicher Teil der Reaktion in diesem separaten Röhrenreaktor ablaufen kann.

**[0005]** Eine vorteilhafte Ausgestaltung des Verfahrens besteht darin, dass teilreagiertes Synthesegas durch mindestens zwei weitere Katalysatorbetten geführt werden, welche mit Kühlröhren ausgestattet sind. Das vom letzten dieser Katalysatorbetten abgezogene Produktgemisch verlässt den Reaktor und wird außerhalb zum Kondensieren des Ammoniaks gekühlt. Das vom Wärmeaustauscher kommende Kühlgas führt man zweckmäßigerweise zunächst durch die Kühlröhren des letzten Katalysatorbettes und anschließend durch die Kühlröhren des vorletzten Katalysatorbettes. In diesem Fall bietet es sich an, im Wärmeaustauscher als Kühlmittel unreagiertes Synthesegas zu verwenden, welches anschließend zu den Kühlröhren eines Katalysatorbettes geführt wird.

**[0006]** Die Herstellung des Synthesegases, welches Wasserstoff und Stickstoff im molaren Verhältnis von etwa 3 : 1 enthält, ist bekannt und z. B. im EP-Patent 307 983 beschrieben. Die zu verwendenden Katalysatoren sind handelsüblich und enthalten als aktive Komponenten z. B. Fe und Oxide von K, Ca, Al (so z. B. der Katalysator FNMS von Montecatini-Edison).

**[0007]** Ausgestaltungsmöglichkeiten des Verfahrens werden mit Hilfe der Zeichnung erläutert.

**[0008]** Es zeigt:

**[0009]** Fig. 1 eine erste Variante eines Synthesereaktors im Längsschnitt in schematischer Darstellung.

**[0010]** Fig. 2 einen Reaktor im Längsschnitt für eine zweite Verfahrensvariante und

**[0011]** Fig. 3 ein Diagramm zum optimalen Reaktionsverlauf.

**[0012]** Beim Verfahren der Fig. 1 tritt das im Kreislauf geführte Synthesegas durch die Leitung (1) in den Reaktor (2) ein, welcher einen Außenmantel (3) und einen Innenmantel (4) aufweist. Das Synthesegas strömt zunächst durch die Leitung (7) zu einem Verteiler (8), der mit Kühlröhren (9) in Verbindung steht. Die Kühlröhren (9) befinden sich in einem Katalysatorbett (10) und sind an ihrem Auslassende mit einem Sammler (11) verbunden, durch welchen aufgeheiztes Synthesegas zu einer Leitung (12) und dann in den Verteilerraum (13) eines ersten Katalysatorbettes (14) strömt. Die Röhren (9) können gebogen, gewendet oder auch gerade ausgeführt sein.

**[0013]** Das unreagierte Synthesegas tritt von der Verteilkammer (13) in das erste Katalysatorbett (14) ein, wo die NH<sub>3</sub>-Bildung intensiv einsetzt. In der zum ersten Katalysatorbett (14) gehörenden Auslasskammer (15) sammelt sich teilreagiertes Synthesegas mit einem NH<sub>3</sub>-Gehalt von 5 bis 20 Vol.-% und strömt durch die Wandöffnung (6) in den Wärmeaustauscher (5), der frei von Katalysator ist. Dort wird das teilreagierte Synthesegas indirekt gekühlt, Kühlmittel wird in der Leitung (5a) zugeführt und strömt in der Leitung (5b) ab. Das gekühlte, teilreagierte Synthesegas gelangt dann durch eine weitere Wandöffnung (16) zunächst in eine Verteilkammer (17), die zum gekühlten Katalysatorbett (10) gehört. In diesem Katalysatorbett wird die Reaktion weiter fortgesetzt und es entsteht ein Produktgemisch, welches sich zunächst in der Auslasskammer (18) sammelt und dann den Reaktor (2) durch den Auslass (19) verlässt.

[0014] Das Produktgemisch strömt durch die Leitung (20) zu einem indirekten Kühler (21), dem ein gestrichelt ange-  
deuteter Kühler (21a) vorgeschaltet sein kann, und wird dann in an sich bekannter Weise noch weiter mehrstufig gekühlt,  
wobei  $\text{NH}_3$  kondensiert. Vereinfachend ist in der Zeichnung der Wärmeaustauscher (22) dargestellt, aus welchem man  
kondensiertes Ammoniak durch die Leitung (23) abzieht. Verbleibendes Kreislaufgas strömt durch die Leitung (24) zu  
einem Verdichter (25), wobei man frisches Synthesegas durch die Leitung (26) zumischt. Das Kreislaufgas wird im Küh-  
ler (21) aufgeheizt und durch die Leitung (1) zurück zum Reaktor (2) geführt.

[0015] Es ist möglich und an sich bekannt, unreagiertes Synthesegas und z. B. Kreislaufgas aus der Leitung (1) zu-  
nächst in den Zwischenraum (3a) zwischen dem Außenmantel (3) und dem Innenmantel (4) zu führen, um dort kühlend  
zu wirken und die Mäntel gegen Überhitzung zu schützen. Dieses unreagierte Synthesegas wird dann z. B. zunächst in  
die Kühlröhren (9) des gekühlten Katalysatorbettes (10) geführt, wo es als Kühlgas wirkt.

[0016] Für die Verfahrensvariante der Fig. 2 ist der Reaktor (2a) vorgesehen, mit welchem ein separater Röhrenreaktor  
(30) verbunden ist. Das im Kreislauf geführte Synthesegas tritt durch die Leitungen (1) zunächst in den Wärmeaustau-  
scher (5) ein und nimmt Wärme vom teilreagierten Synthesegas auf, welches durch die Wandöffnungen (6) in den Wär-  
meaustauscher (5) eintritt. Das teilweise erwärmte Kühlgas strömt durch die Leitung (31) aus dem Wärmeaustauscher  
(5) ab und gelangt zu einem Verteiler (32), dessen Kühlröhren (9) im letzten Katalysatorbett (33) angeordnet sind. Die  
Leitung (31) befindet sich in einem vertikalen, zentralen Rohr (29), dessen Innenbereich frei von Katalysator ist.

[0017] Die Kühlröhren (9) des letzten Katalysatorbettes (33) münden in einen Sammler (34), welcher mit einer Ablei-  
tung (35) verbunden ist, die zu einem Verteiler (36) führt. Die mit den Verteiler (36) verbundenen Kühlröhren (9) befin-  
den sich in einem weiteren Katalysatorbett (38) und das Kühlgas strömt von den Röhren (9) zu einem weiteren Sammler  
(39) und dann durch eine Ableitung (40) zu einem dritten Verteiler (41), der zu einem weiteren Katalysatorbett (42) ge-  
hört. Die vom Verteiler (41) ausgehenden Kühlröhren (9) münden in einen Sammler (43), der mit der Ableitung (44) ver-  
bunden ist, welche das aufgeheizte, unreagierte Synthesegas zur Verteilkammer (13) des ersten Katalysatorbettes (14)  
führt. Dieses erste Katalysatorbett (14) ist frei von Kühlröhren. Teilreagiertes Synthesegas gelangt zunächst in die Sam-  
melkammer (15) und wird dann in Gas-Gas-Wärmeaustauscher (5) gekühlt. Von hier strömt das teilreagierte Syntheseg-  
as, welches einen  $\text{NH}_3$ -Gehalt von 5 bis 15 Vol.-% aufweist, zunächst durch den Auslass (46) und dann durch die Lei-  
tung (47) zum separaten Röhrenreaktor (30), in welchem der körnige Katalysator in Röhren (50) angeordnet ist. Von ei-  
ner Verteilkammer (48) gelangt das teilreagierte Synthesegas in diese Röhren (50), die von einem Kühlmedium umgeben  
sind. Das Kühlmedium wird in an sich bekannter Weise in Kreislauf durch einen äußeren Kühler (51) geführt. Es kann  
sich bei dem Kühlmedium z. B. um Diphenyl oder auch um eine Salzschnmelze handeln.

[0018] Synthesegas mit einem  $\text{NH}_3$ -Gehalt von 15 bis 30 Vol.-% und Temperaturen von 250 bis 500°C verlässt die mit  
Katalysator gefüllten Röhren (50), gelangt zunächst in eine Sammelkammer (52) und strömt dann durch die Leitung (53)  
zu einem Einlassstutzen (54) und dann in die Verteilkammer (42a), die zum Katalysatorbett (42) gehört.

[0019] Zur weiteren Reaktion strömt das teilreagierte Synthesegas in der Zeichnung abwärts zunächst durch das ge-  
kühlte Katalysatorbett (42) dann durch das ebenfalls gekühlte Katalysatorbett (38) und schließlich durch das gekühlte  
Katalysatorbett (33) zu einer Auslasskammer (33a) und dann als Produktgemisch zum Reaktorauslass (19). Die weitere  
Behandlung des Produktgemisches, insbesondere seine Kühlung, die  $\text{NH}_3$ -Abtrennung, die Zufuhr von frischem Synthe-  
sesegas und die Rückführung zur Leitung (1) ist die gleiche wie zusammen mit Fig. 1 beschrieben.

[0020] Beim Verfahren der Fig. 2 ist es ein beachtlicher Aspekt, dass das in den Kühlröhren (9) strömende Kühlgas mit  
relativ niedriger Temperatur zunächst kühlend im letzten Katalysatorbett (33) genutzt wird, bevor es als Kühlgas an-  
schließend durch das zweitletzte Katalysatorbett (38) geführt wird.

[0021] Fig. 3 zeigt im Diagramm den Zusammenhang von Reaktionstemperatur T und  $\text{NH}_3$ -Anteil (in Mol.-%) im  
Synthesegas. Die Linie (G) gibt den Gleichgewichtszustand an, die Linie (A) die für die Reaktionsgeschwindigkeit op-  
timale Temperatur. Im Abschnitt B liegt die zum nachfolgenden Beispiel gehörende Betriebsweise des Bettes (38), der  
Temperaturverlauf ist durch die Linie (A1) gegeben, (K) ist die zugehörige Kühlmitteltemperatur. Im Beispiel liegen die  
Temperaturen im Röhrenreaktor (30) sowie auch in den Betten (42) und (33) annähernd auf der optimalen Temperatur-  
kurve.

#### Beispiel

[0022] Das Beispiel bezieht sich auf eine Verfahrensführung gemäß Fig. 2, wobei pro Tag 1000 t Ammoniak herge-  
stellt werden. Da das Synthesegas aus einer Wäsche mit flüssigem Stickstoff kommt, enthält es praktisch weder  $\text{CH}_4$   
noch Argon.

[0023] Die Daten für Mengen, Drücke, Temperaturen und Zusammensetzungen, die teilweise berechnet sind, ergeben  
sich aus der folgenden Tabelle. Der Katalysator ist vom oben erwähnten Typ FNMS.

Bezugsziffer	1	44	6	47	53	42	38	19
Temperatur (°C)	241	358	506	450	395	387	379	373
Druck (bar)	145	143	142,9	142,4	141,9	140,8	140	139,6
Menge (kmol/h)	11578	11578	10624	10624	9472	9343	9232	9132
Zusammensetzung								
N <sub>2</sub> (Vol.-%)	24,5	24,5	22,2	22,2	18,8	18,4	18,0	17,6
H <sub>2</sub> (Vol.-%)	73,4	73,4	66,5	6,5	56,4	55,0	53,9	52,9
NH <sub>3</sub> (Vol.-%)	2,1	2,1	11,3	11,3	24,8	26,6	28,1	29,5

[0024] Die Daten zu den Betten (38) und (42) gehören jeweils zum Austritt aus dem Bett. Durch die optimale Temperaturführung wird in diesem Beispiel am Rektoraustritt (19) die sehr hohe NH<sub>3</sub>-Konzentration von 29,5 Vol.-% erreicht.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Ammoniak aus einem Stickstoff und Wasserstoff enthaltenden Synthesegas an einem körnigen Katalysator in mindestens einem Reaktor bei Drücken im Bereich von 50 bis 300 bar und Temperaturen im Bereich von 100 bis 600°C, wobei man aus dem Reaktor ein NH<sub>3</sub>-Dampf enthaltendes Produktgemisch abzieht, kühlt und dabei Ammoniak auskondensiert und abtrennt, wobei ein Kreislaufgas entsteht, welchem man frisches Synthesegas zumischt und wobei man das Kreislaufgas als Synthesegas in den Reaktor zurückleitet, **dadurch gekennzeichnet**, dass man unreagiertes Synthesegas durch ein erstes, von Kühlröhren freies Katalysatorbett und anschließend als teilreagiertes Synthesegas mit einem NH<sub>3</sub>-Gehalt von 5 bis 20 Vol.-% als Heizfluid durch einen Wärmeaustauscher leitet, dass man teilreagiertes Synthesegas durch mindestens ein weiteres Katalysatorbett leitet, welches von Kühlröhren durchzogen ist, dass man unreagiertes Synthesegas als Kühlgas durch die Kühlröhren des weiteren Katalysatorbettes leitet und auf 300 bis 500°C erhitztes Kühlgas in das erste Katalysatorbett leitet, und dass die Kühlröhren und das weitere Katalysatorbett im Gleichstrom durchströmt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das vom Wärmeaustauscher kommende Heizfluid aus dem Reaktor heraus und in einen separaten Röhrenreaktor leitet, in welchem der Katalysator in Röhren angeordnet ist, welche von einem im Kreislauf geführten Kühlfluid gekühlt werden, dass man aus dem Röhrenreaktor teilreagiertes Synthesegas mit einem NH<sub>3</sub>-Gehalt von 15 bis 30 Vol.-% und Temperaturen von 250 bis 500°C abzieht und durch ein Katalysatorbett mit Kühlröhren leitet.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck an der Außenseite der Katalysator enthaltenden Röhren des Röhrenreaktors um 30 bis 290 bar niedriger ist als im Innern der Röhren.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, dass man im Wärmeaustauscher, in welchem das teilreagierte Synthesegas als Heizfluid dient, unreagiertes Synthesegas als Kühlmittel hindurchleitet und es dann in die Kühlröhren eines Katalysatorbettes leitet.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man teilreagiertes Synthesegas mit einem NH<sub>3</sub>-Gehalt von 5 bis 15 Vol.-% in den separaten Röhrenreaktor leitet.
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, dass teilreagiertes Synthesegas durch mindestens zwei weitere Katalysatorbetten geführt und vom letzten Katalysatorbett als Produktgemisch aus dem Reaktor abgezogen wird und dass man das vom Wärmeaustauscher kommende Kühlgas zunächst durch die Kühlröhren des letzten Katalysatorbettes und anschließend durch die Kühlröhren des vorletzten Katalysatorbettes leitet.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

Fig.1

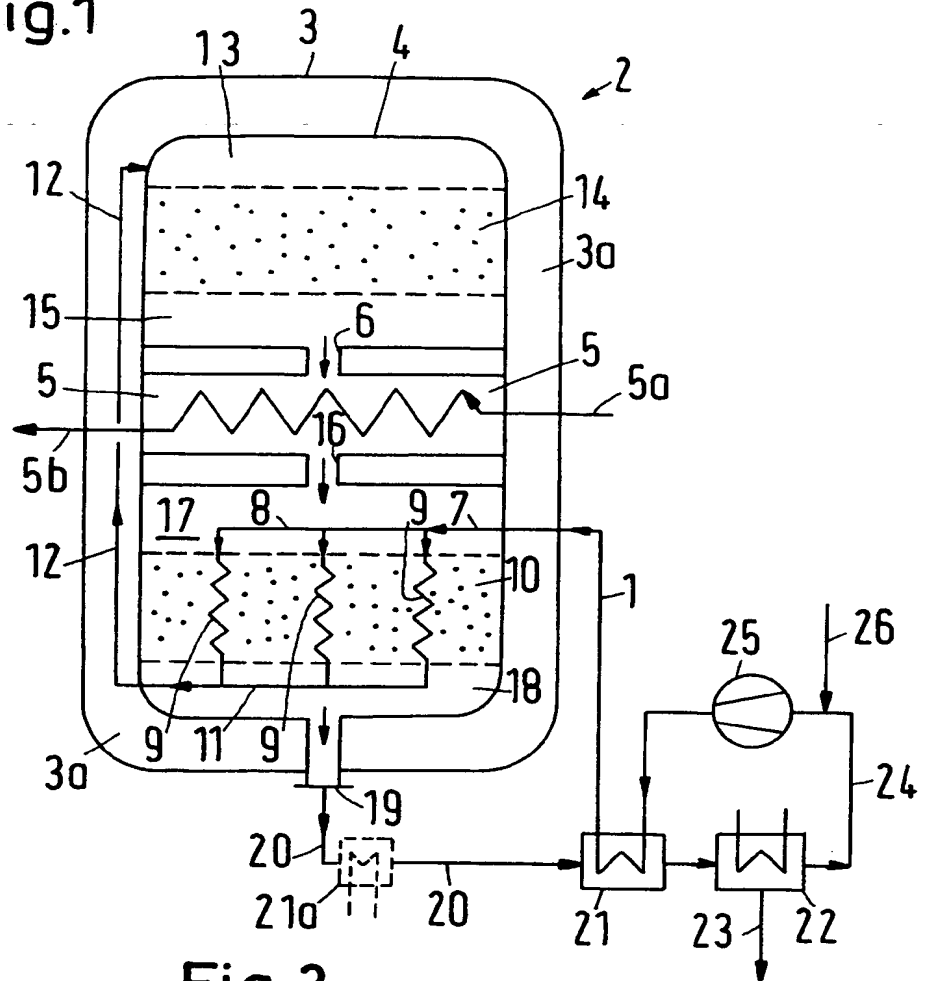


Fig.3

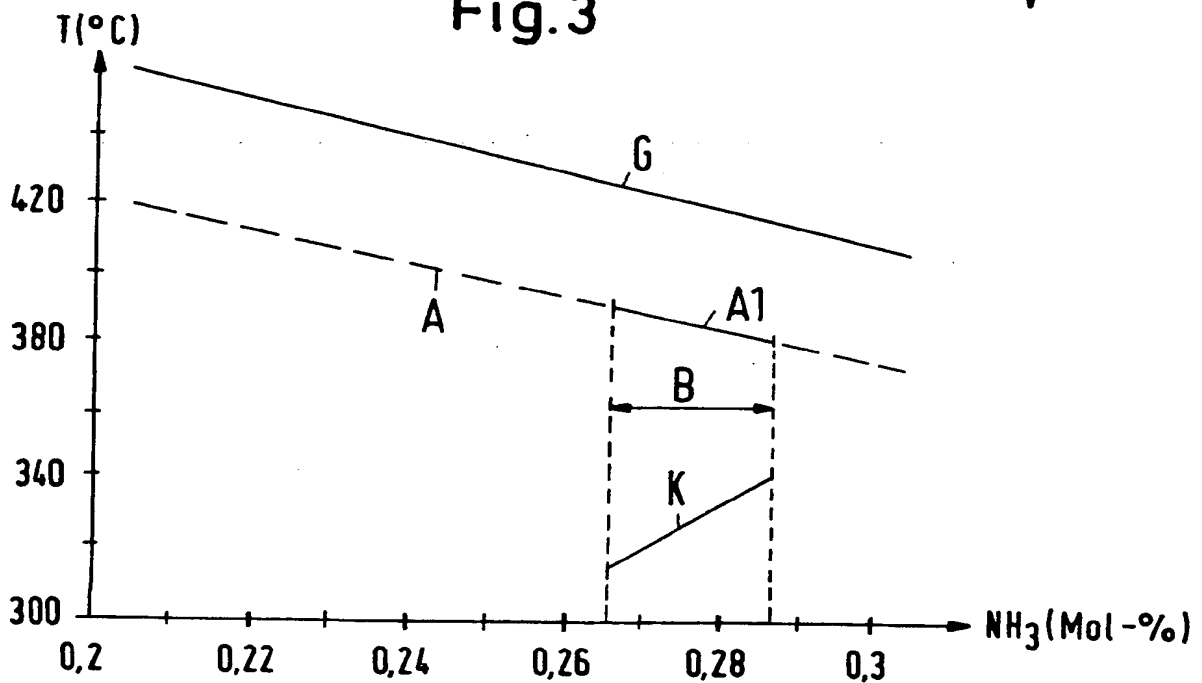


Fig. 2

